

学校编码: 10384
学号: 19120051301791

分类号_____密级_____
UDC_____

厦门大学

硕士学位论文

无机抗菌剂在日用陶瓷中的应用研究

Development of Inorganic Antibacterial agents
for Chinaware

孟岩岩

指导教师姓名: 熊兆贤 教授

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2008 年 11 月

论文答辩时间: 2009 年 1 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 1 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

抗菌材料已经成为具有重要社会意义和经济价值的新一代功能材料。本论文首先阐述微生物的危害性、抗菌的概念、抗菌剂的种类、无机抗菌剂的抗菌机理、无机抗菌剂的制备方法和抗菌材料的应用国内外抗菌材料的进展。

实验中采用固相法、共沉淀法和水热合成法制备出具有抗菌性能的 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、 ZnMoO_4 和 CoMoO_4 ，对钼酸盐进行 X 射线衍射谱(XRD)和 X 射线光电子能谱(EDS)进行表征分析，并将三种钼酸盐与磷酸盐进行抗菌性对比测试，研究表明：此三种钼酸盐的抗菌性比相对应的磷酸盐抗菌性强。

针对当前缺乏高温抗菌材料的现状，本实验制备具有耐高温性的载银磷酸锆抗菌剂。 α -磷酸锆具备离子交换性能，至今研究的其合成方法需要的时间较长，一次性的合成量小，本实验采用共沉淀工艺大量合成的 α -磷酸锆，然后采用液相法制备载银磷酸锆抗菌剂。将制备的载银磷酸锆分别在不同温度进行热处理，然后进行 X 射线衍射谱(XRD)和抑菌性能测试。研究表明：载银磷酸锆 1100°C 热处理后生成耐高温的磷酸锆银 $\text{AgZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 化合物，可在室温直到 1350°C 保持良好的抗菌性能。实验中将载银磷酸锆抗菌剂加入陶瓷釉料中，在 1350°C 一次烧制成抗菌陶瓷，随后的抑菌率实验表明：当载银磷酸锆抗菌剂添加量为 7%（抗菌剂相对于釉料的质量百分数）时，对大肠杆菌的抑菌率可达 99.6%。

生产成本降低有利于抗菌产品的推广，实验中研发降低制备抗菌日用陶瓷生产成本的二次施釉和仿釉上彩工艺，二次施釉工艺使用载银活性氧化铝抗菌剂和透明釉料，载银活性氧化铝抗菌剂加入透明釉料中，涂覆在成品陶瓷表面， 1050°C 热处理，保温 15min，得到具有抗菌性能的日用陶瓷，抑菌率测试表明：载银活性氧化铝抗菌剂的加入量 2.5%（抗菌剂相对釉料的质量百分数）时，抑菌率可达 99.97%。仿釉上彩工艺使用载银纳米羟基磷灰石抗菌剂和低温熔剂，载银纳米羟基磷灰石抗菌剂与低温熔剂混合均匀，加入适量蒸馏水和增稠剂 CMC，涂覆在成品陶瓷表面，经 800°C 烧结，保温 20min，制备出抗菌日用陶瓷，抑菌率测试表明：载银纳米羟基磷灰石抗菌剂的加入量为 9%（抗菌剂相对蒸馏水的质量百分比）时抑菌率为 98.5%，并且此工艺可以与釉上彩装饰工艺同时进行。制备过程中热处理温度和保温时间的稍微偏差对

抑菌率的影响微小。同时研究改善抗菌日用陶瓷的釉面。

关键词：钼酸盐； α -磷酸锆；载银磷酸锆；抗菌陶瓷

厦门大学博士论文摘要库

Abstract

Antibacterial materials had become newly functional materials with great social and economic importance. In the first chapter, several basic issues including the harmful effect about microorganism, conception of antibacterial, antibacterial agents, antibacterial mechanism of inorganic antibacterial materials, application of inorganic antibacterial agents, preparation methods of antibacterial agents, and progress of antibacterial materials.

$\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, ZnMoO_4 and CoMoO_4 were synthesized via the solid-state reaction, co-precipitation, and hydrothermal synthesis. The molybdate were confirmed by X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. Antibacterial test were taken to compare the antibacterial activity with phosphates. The antibacterial activity of molybdates is better than that of phosphates.

Contrapose to resisting high temperature antibacterial materials is inadequate now, silver-carrying zirconium phosphate agent which can resist high temperature was prepared. $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ has ion exchanging function. The researched synthesization methods need long time and gained a little once a time yet. A mass of $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was prepared by co-precipitation. After the ion exchanging with Ag^+ , the obtained silver-carrying zirconium phosphate antibacterial agent was heat-treated at different temperatures. $\text{AgZr}_2(\text{PO}_4)_3$ was obtained after heat-treating at 1100°C and it existed after heat-treating at 1350°C . So the antibacterial agent kept nice antibacterial performance from room temperature to 1350°C . Antibacterial ceramics were then prepared with the silver-carrying zirconium phosphate, and calcined at 1350°C . The antibacterial effectiveness was evaluated against E.coli. The results indicated that the bactericidal rate of antibacterial ceramics with antibacterial agent of 7wt% can be reach 99.6%.

There is an advantage of low cost antibacterial chinaware. The decreasing cost antibacterial performances for Chinaware about the Second Glazing and Imitating Decoration of Chinaware were developed. Silver-carrying γ -alumina and glaze were

used in the Second Glazing technology. Silver-carrying γ -alumina was mixed with ceramic glaze, then spreaded onto chinawares and heat-treated at 1050°C for 15min. Antibacterial chinawares were gained. Antibacterial rate test indicated that the bactericidal rate of antibacterial chinaware with the silver-carrying γ -alumina agent of 2.5wt% can be reached 99.97%. Silver-carrying nano-hydroxyapatite and flux were used in the other technology. Silver-carrying nano-hydroxyapatite was mixed with flux, and then distilled water and CMC were added in. After mixing around the mixture, spreaded it onto the chinawares. At last they were heat-treated at 800°C for 20min. The technology can be operated with decorating the chinawares. The bactericidal rate of antibacterial ceramics with antibacterial agent of 9wt% in the solution of flux can be reached 98.5%. And in this technology slight deflection of heat-treating temperature and heat preservation time effect the antibacterial rate tiny. Also research ameliorating the surface of antibacterial chinawares.

Keywords: Molybdate; α -Zirconium phosphate; Silver-carrying zirconium phosphate; Antibacterial ceramics

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 微生物.....	1
1.1.1 微生物的特性.....	2
1.1.2 微生物的危害性.....	3
1.1.3 微生物在材料表面的生长.....	3
1.2 抗菌概念.....	4
1.3 抗菌剂及抗菌材料.....	5
1.3.1 有机抗菌剂.....	6
1.3.2 无机抗菌剂.....	6
1.4 无机抗菌剂的抗菌机理.....	8
1.4.1 银系抗菌剂的抗菌机理.....	8
1.4.2 光催化抗菌剂的抗菌机理.....	10
1.4.3 纳米抗菌剂颗粒尺寸效应.....	10
1.5 抗菌剂的制备方法.....	10
1.5.1 液相离子交换法.....	11
1.5.2 固相离子交换法.....	11
1.5.3 气相沉积法.....	12
1.6 抗菌剂的应用.....	12
1.6.1 抗菌陶瓷.....	12
1.6.2 抗菌塑料产品.....	13
1.6.3 抗菌纤维和织物.....	13
1.6.4 抗菌涂料.....	14
1.7 国内外抗菌材料的发展.....	14
1.7.1 国外抗菌材料及其应用技术的发展.....	14

1.7.2 国内抗菌材料产业的发展和应用情况.....	16
1.8 存在的问题和发展趋势.....	18
1.8.1 存在的问题.....	18
1.8.2 无机抗菌剂发展趋势.....	19
1.9 本论文研究内容.....	19
 第二章 实验药品和仪器设备及抗菌性能表征方法.....	 20
2.1 实验药品和仪器设备.....	20
2.1.1 原材料.....	20
2.1.2 仪器设备.....	21
2.2 抗菌性能测试表征方法.....	21
2.2.1 实验试剂与器材.....	21
2.2.2 实验药品的配制.....	22
2.2.3 抗菌性能的表征.....	23
 第三章 钼酸盐抗菌剂的制备和表征结果.....	 25
3.1 钼酸银、钼酸锌和钼酸钴的制备.....	25
3.1.1 固相法制备钼酸银.....	25
3.1.2 共沉淀法制备钼酸锌.....	25
3.1.3 水热合成法制备钼酸钴.....	25
3.2 钼酸盐样品的 X 射线衍射分析结果.....	26
3.3 钼酸盐样品的微观形貌观察.....	28
3.4 钼酸盐样品与磷酸盐样品的抗菌性能对比测试.....	28
3.4.1 磷酸盐的制备.....	28
3.4.2 磷酸盐样品 X 射线衍射分析.....	30
3.4.3 抑菌环法抗菌性能对比.....	32
3.4.4 大肠杆菌生长曲线法抗菌性能对比.....	33
3.5 本章小结.....	37

第四章 耐高温载银磷酸锆抗菌剂的制备和表征结果	38
4.1 α-磷酸锆的少量制备和分析	38
4.1.1 制备的实验步骤	38
4.1.2 X 射线衍射物相结构分析结果和微观形貌观察	38
4.2 α-磷酸锆的较大量制备和分析	40
4.2.1 制备的实验步骤	40
4.2.2 X 射线衍射物相结构分析和微观形貌观察结果	40
4.3 载银磷酸锆的制备和抑菌环测试	42
4.3.1 载银磷酸锆的制备	42
4.3.2 测试结果与分析	42
4.4 抗菌陶瓷的制备和抑菌测试	46
4.5 载银磷酸锆的制备及耐高温机理探讨	50
4.5.1 α -磷酸锆的晶体结构	50
4.5.2 不同温度热处理后载银磷酸锆的物相结构分析	51
4.6 本章小结	52
第五章 具有抗菌性能日用陶瓷的二次施釉工艺研制及其结果	53
5.1 载银活性氧化铝抗菌剂的制备和表征	53
5.1.1 载银活性氧化铝抗菌剂制备实验步骤	53
5.1.2 抑菌环测试	53
5.2 抗菌陶瓷的制备和抑菌率测试结果	54
5.2.1 实验过程	55
5.2.2 抑菌率测试结果	55
5.2.3 载银活性氧化铝抗菌剂添加量对釉面的影响	60
5.3 涂覆工艺的改善效果	61
5.3.1 实验步骤	62
5.3.2 涂覆效果和烧制状况	62
5.4 本章小结	65

第六章 具有抗菌性能日用陶瓷的仿釉上彩工艺研制及其结果	66
6.1 釉上彩装饰工艺简介	66
6.2 载银纳米羟基磷灰石抗菌剂的制备和表征	66
6.2.1 实验步骤	66
6.2.2 抑菌环测试	67
6.2.3 抗菌剂、色基和熔剂微观形貌观察	68
6.3 抗菌陶瓷的制备和表征结果	70
6.3.1 抗菌剂与熔剂混合质量比探讨	70
6.3.2 抗菌陶瓷制备工艺	71
6.3.3 抑菌率测试	73
6.4 釉面改善效果	76
6.4.1 涂覆工艺的改善和效果	76
6.4.2 釉面亚光的改善效果	84
6.5 制备工艺对日用抗菌陶瓷抗菌性能的影响	93
6.5.1 热处理温度对抑菌率的影响	93
6.5.2 保温时间对抑菌率的影响	97
6.6 本章小结	101
结 论	102
参考文献	103
致 谢	106
发表论文情况	107

Contents

Abstract	I
Chapter 1 Preface	1
1.1 Microorganism	1
1.1.1 Idiosyncrasy of Microorganism.....	2
1.1.2 Harm of Microorganism.....	3
1.1.3 Growth of Microorganism.....	3
1.2 Conception of Antibacterial	4
1.3 Antibacterial Agents and Materials	5
1.3.1 Organic Antibacterial Agents.....	6
1.3.2 Inorganic Antibacterial Agents.....	6
1.4 Mechanism for Inorganic Antibacterial Materials	8
1.4.1 Mechanism of Silver-system Antibacterial Materials.....	8
1.4.2 Photocatalytic Degradation Mechanism.....	10
1.4.3 Size Effect of Nano-particle	10
1.5 Preparation Methods of Antibacterial Agents	10
1.5.1 Solution Ion Exchanging.....	11
1.5.2 Solid Ion Exchanging.....	11
1.5.3 Vapor Deposition.....	12
1.6 Application of Inorganic Antibacterial Agents	12
1.6.1 Antibacterial Ceramic.....	12
1.6.2 Antibacterial Plastic.....	13
1.6.3 Antibacterial Textile.....	13
1.6.4 Antibacterial Doping.....	14
1.7 Progress of Antibacterial Materials	14
1.7.1 Progress of Oversea Antibacterial Materials.....	14
1.7.2 Progress of Domestic Antibacterial Materials.....	16

1.8 Problem of Trend of Antibacterial Materials	18
1.8.1 Problem of Antibacterial Materials.....	18
1.8.2 Trend of Antibacterial Materials.....	19
1.9 Contents of the Thesis	19
 Chapter 2 Chemical Regents and Test of Antibacterial	
Properties	20
2.1 Chemical Regents and Instruments	20
2.1.1 Raw Materials.....	20
2.1.2 Instruments	21
2.2 Test of Antibacterial Properties	21
2.2.1 Regents and Instruments.....	21
2.2.2 Preparation of Regents.....	22
2.2.3 Technique of Test of Antibacterial Properties.....	23
 Chapter 3 Preparation and Results of Molybdates with	
Antibacterial Property	25
3.1 Preparation of Molybdates	25
3.1.1 Solid State Reaction of $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	25
3.1.2 Co-precipitaion of ZnMoO_4	25
3.1.3 Hydrothermal of CoMoO_4	25
3.2 X-ray Diffraction of Samples	26
3.3 Observation of Microstructure	28
3.4 Antibacterial Properties of Mobdates and Phosphates	28
3.4.1 Preparation of Phosphates.....	28
3.4.2 X-ray Diffraction of Samples.....	30
3.4.3 Result of Antibacterial Cycle Tests.....	32
3.4.4 Result of E.coil Growth Curve.....	33
3.5 Summary	37

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库